

US6517932 B1 20030211 DW2003-14 B32B-007/02

FD: Based on WO200034037

AP: 1999WO-EP09438 19991203; 2001US-0857248 20010810

Priority Details :

1998EP-0811205 19981208

IPC s :

B32B-007/02 B32B-009/00 B32B-015/08 B32B-027/36 B65D-065/40

Abstract :

EP1008442 A

NOVELTY - Laminated packaging film with a good gas-barrier action after sterilization in hot water or steam comprises coextruded polyethylene terephthalate (PET)-polyethylene 2,6-naphthalate (PEN) film, with a barrier layer of aluminum oxide or silicon oxide vacuum-deposited on the PEN.

DETAILED DESCRIPTION - Laminated film for packaging applications, with a good barrier action against water vapour and gases after sterilization in water or steam at above 90 deg. C. This laminate comprises polyethylene terephthalate (PET) film with a coextruded layer of polyethylene 2,6-naphthalate (PEN) on at least one side and a vacuum deposited layer of aluminum oxide (Al₂O₃) or silicon oxide (SiO_x) on at least one of the PEN-coated sides, with

$x = 0.9-2$

. An INDEPENDENT CLAIM is also included for a process for the production of laminated packaging film by coating at least one of the PEN sides of a PEN-coated PET film with a layer of Al₂O₃ or SiO_x ceramic as above by means of a thin-film vacuum-coating technique and then laminating the resulting coated film with other films as required.

USE - As sterilizable packaging for food and luxury goods (in the form of bags or flexible container lids), and as barrier material for technical and medical applications (claimed).

ADVANTAGE - Laminated packaging film which, after sterilization (e.g. with steam at up to 130 deg. C), shows a better barrier action against water vapour, oxygen and fragrances or flavors than prior-art barrier film such as silicon monoxide-coated polyethylene terephthalate. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: A05-E04E A05-E05A A09-A09 A12-P01A

Update Basic :

2000-35

Update Equivalents :

2000-35; 2002-20; 2002-78; 2003-14

Update Equivalents (Monthly) :

2002-03; 2002-12; 2003-02

Accession Nbr :

2000-401861 [35]

Sec. Acc. CPI :

C2000-121705

Sec. Acc. Non-CPI :

N2000-300977

Title :

Sterilizable laminated packaging film for food or luxury goods comprises co-extruded polyethylene terephthalate-polyethylene naphthalate with a ceramic barrier layer on the polyethylene naphthalate

Derwent Classes :

A23 A35 A92 P73 Q34

Patent Assignee :

(SWAL) ALUSUISSE TECHNOLOGY & MANAGEMENT AG
(MITU) MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH

Inventor(s) :

DAVIS RL; FREI O; LOHWASSER W; PFEIFFER H; PEIFFER H

Nbr of Patents :

5

Nbr of Countries :

29

Patent Number :

EP1008442 A1 20000614 DW2000-35 B32B-015/08 Ger 5p *

AP: 1998EP-0811205 19981208

DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC
MK NL PT RO SE SI

WO200034037 A1 20000615 DW2000-35 B32B-015/08 Ger

AP: 1999WO-EP09438 19991203

DSNW: CA JP KR US

DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

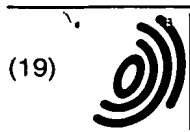
KR2001089511 A 20011006 DW2002-20 B32B-027/36

AP: 2001KR-0706620 20010526

JP2002531301 W 20020924 DW2002-78 B32B-009/00 10p

FD: Based on WO200034037

AP: 1999WO-EP09438 19991203; 2000JP-0586512 19991203



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 008 442 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
14.06.2000 Patentblatt 2000/24

(51) Int. Cl.⁷: **B32B 15/08, B32B 27/36,
B65D 65/40**

(21) Anmeldenummer: **98811205.8**

(22) Anmeldetag: **08.12.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
• **Alusuisse Technology & Management AG**
8212 Neuhausen am Rheinfall (CH)
• **Mitsubishi Polyester Film GmbH**
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• **Pfeiffer, Herbert**
55126 Mainz (DE)
• **Lohwasser, Wolfgang**
78262 Gailingen (DE)
• **Davis, Richard Lee**
65187 Wiesbaden (DE)
• **Frei, Olaf**
8225 Siblingen (CH)

(54) **Sterilisierbarer Folienverbund für Verpackungszwecke**

(57) Bei einem Folienverbund für Verpackungszwecke, mit guter Durchtrittssperrwirkung für Wasserdampf und Gas nach Sterilisation im Wasserbad oder im Wasserdampf bei Temperaturen von mehr als 90°C umfasst der Folienverbund eine Folie aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einer coextrudierten Schicht aus Polyethylen-2,6-naphthalat (PEN) auf mindestens einer Seite, wobei die Folie auf mindestens einer der mit PEN beschichteten Seiten eine durch Verdampfen von Aluminium unter Zufuhr von Sauerstoff oder durch Verdampfen von Siliziummonoxid (SiO), gegebenenfalls unter Zufuhr von Sauerstoff, im Vakuum erzeugte 10 nm bis 200 nm dicke keramische Schicht aus Al₂O₃ oder SiO_x, wobei das x eine Zahl zwischen 0.9 und 2 ist, aufweist. Der Folienverbund weist eine hohe Durchtrittssperrwirkung für Wasserdampf und Gase nach Sterilisation im Wasserbad oder im Wasserdampf bei Temperaturen von mehr als 90°C auf.

EP 1 008 442 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Folienverbund für Verpackungszwecke mit guter Durchtrittssperwirkung für Wasserdampf und Gase nach Sterilisation im Wasserbad oder im Wasserdampf bei Temperaturen von mehr als 90°C, wobei der Folienbund eine durch Aufdampfen von anorganischen Materialien erzeugte Sperrschicht aufweist. Im Rahmen der Erfindung liegt auch ein Verfahren zur Herstellung des Folienverbundes sowie dessen Verwendung.

[0002] Bei einem bekannten Verfahren zur Verlängerung der Haltbarkeit von verderblichen Produkten wie beispielsweise Lebensmittel wird eine Sterilisation im verpackten Zustand durchgeführt. Hierzu wird das Füllgut in seiner verschlossenen Verpackung in heissem Wasser oder Wasserdampf bei Temperaturen bis zu etwa 130°C im Autoklaven kurzzeitig erhitzt.

[0003] Die heute bekannten und zur Verpackung von Lebensmitteln eingesetzten transparenten Folienverbunde haben nach einer Sterilisierbehandlung oftmals eine ungenügende Wasserdampf, Sauerstoff- oder Aromabarriere. Ein Beispiel hierfür sind Polymere des Ethylvinyl-Alkohols (EVOH) und Copolymere von EVOH und Polyethylen (PE), deren Barriereigenschaften insbesondere bei hoher Feuchte eine Verschlechterung zeigen und ein milchiges Aussehen aufweisen. Bessere Barriereigenschaften ergeben sich durch Beschichtung einer mit Siliziummonoxid beschichteten Folie aus Polyethylenterephthalat (PET), jedoch zeigen diese Folien neben einer gelblichen Verfärbung insbesondere nach Sterilisation bei erhöhten Temperaturen eine Verminderung der Barriereigenschaften.

[0004] Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, einen Folienverbund der eingangs genannten Art zu schaffen, der gegenüber transparenten Folienlaminaten nach dem Stand der Technik nach einer Sterilisierbehandlung verbesserte Barriereigenschaften bezüglich Wasserdampf, Sauerstoff und Aromen aufweist.

[0005] Zur erfindungsgemässen Lösung der Aufgabe führt, dass der Folienverbund eine Folie aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einer coextrudierten Schicht aus Polyethylen-2,6-naphthalat (PEN) auf mindestens einer Seite umfasst und die Folie auf mindestens einer der mit PEN beschichteten Seiten eine im Vakuum erzeugte 10 nm bis 200 nm dicke keramische Schicht aus Al_2O_3 oder aus SiO_x , wobei x eine Zahl zwischen 0,9 und 2 ist, aufweist.

[0006] Unter PEN wird im folgenden sowohl das reine Polymer als auch ein Gemisch von Polymeren verstanden, das mindestens 60 Gew. -% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zum 40 Gew. -% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und/oder Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält.

[0007] Bevorzugt wird eine PEN-Schicht, in der die Polymere mindestens 65 Gew. -% an Ethylen-2,6-naph-

thalat-Einheiten und bis zu 35 Gew. -% an Ethylenterephthalat-Einheiten enthalten. Besonders bevorzugt wird eine PEN-Schicht, in der die Polymere mindestens 70 Gew. -% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 30 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten. Wie oben erwähnt kann die PEN-Schicht jedoch auch vollständig aus Ethylen-2,6-naphthalat-Polymeren bestehen.

[0008] Geeignete aliphatische Diole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, wobei X für $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{SO}_2-$ steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ gut geeignet.

[0009] Aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder 1,6-dicarbonsäure), Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die $(\text{C}_3-\text{C}_{19})$ Alkandisäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

[0010] Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der PEN/PET-Folie umfasst die folgenden Schritte:

- a) Herstellen der Folie durch Coextrusion
- b) Biaxiale Verstreckung der Folie und
- c) Thermofixieren der verstreckten Folie.

[0011] Die PEN-Schicht kann ein- oder beidseits der PET-Folie angeordnet sein. Bevorzugt ist eine einseitige Anordnung der PEN-Schicht, wobei auf der der PEN-Schicht abgewandten Seite eine weitere Schicht aus PET angeordnet sein kann, die zusätzlich Antiblockmittel enthält.

[0012] Die PEN-Schicht weist bevorzugt eine Dicke von 0,1 bis 4 μm , insbesondere 0,2 bis 2 μm auf. Die bevorzugte Dicke der keramischen Schicht aus Al_2O_3 oder SiO_x , liegt zwischen etwa 40 und 150 nm. Der letztlich für Verpackungszwecke eingesetzte Folienverbund enthält neben der mit Al_2O_3 oder SiO_x beschichteten PEN/PET-Folie je nach Verwendungszweck weitere Folien, beispielsweise Folien aus PET oder aus einem orientierten Polyamid (oPA), oder der Folienverbund kann zur Steuerung der Siegeleigen-

schaften mit einer Siegelschicht aus beispielsweise Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) beschichtet sein. Das Zusammenfügen der einzelnen Folien zu einem Folienverbund erfolgt bevorzugt mittels Kaschierklebern auf der Basis von Polyurethan.

[0013] Die keramischen Schichten mit SiO_x können beispielsweise mit Verfahren der Vakuumdünnschicht-Technik auf der PEN/PET-Folie abgeschieden werden, wobei die keramische Schicht in jedem Fall als Grenzschicht auf der mit PEN beschichteten Seite der Folie angeordnet ist und mittels einer weiteren Folie bzw. von einem Kaschierkleber abgedeckt ist.

[0014] Mittels eines an sich bekannten Vakuumdünnschichtverfahrens wird im Vakuum eine 10 nm bis 200 nm dicke keramische Schicht aus Al_2O_3 oder SiO_x , wobei x eine Zahl zwischen 0.9 und 2 ist, niedergeschlagen. Die mit der keramischen Schicht beschichtete Folie wird sodann mit den weiteren Folien, die auch bedruckt sein können, zum Folienverbund kaschiert.

[0015] Das Beschichtungsverfahren wird über die Verdampfungsrate des zu verdampfenden Materials, die Abscheidungsrate auf dem Substrat und die Expositionsdauer des Substrats in der Vakuumkammeratmosphäre derart gesteuert, dass sich die gewünschte Schichtdicke für die SiO_x -Beschichtung einstellt.

[0016] Bevorzugt wird Aluminium unter Zufuhr von Sauerstoff oder Siliziummonoxid (SiO), gegebenenfalls unter Zufuhr von Sauerstoff, verdampft. Die Schicht aus SiO_x kann durch Plasmapolymerisation hergestellt werden.

[0017] Der erfindungsgemäße Folienverbund eignet sich insbesondere zur Herstellung flexibler Verpackungen wie Folienbeutel sowie als Deckelmateriel zum Aufsiegeln auf Behälter. Ein besonders bevorzugtes Einsatzgebiet liegt in der Verwendung des erfindungsgemäßen Folienverbundes zur Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln, die im verpackten Zustand im Wasserbad oder im Wasserdampf bei Temperaturen von mehr als 90°C sterilisiert werden.

[0018] Der erfindungsgemäße Folienverbund eignet sich auch als Barrierematerial im technischen und medizinischen Bereich.

Patentansprüche

1. Folienverbund für Verpackungszwecke, mit guter Durchtrittssperrwirkung für Wasserdampf und Gase nach Sterilisation im Wasserbad oder im Wasserdampf bei Temperaturen von mehr als 90°C , wobei der Folienverbund eine durch Aufdampfen von anorganischen Materialien erzeugte Sperrschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass der Folienverbund eine Folie aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einer coextrudierten Schicht aus Polyethylen-2,6-naphthalat (PEN) auf mindestens einer Seite umfasst und die Folie auf mindestens einer der mit PEN beschichteten Seiten eine

im Vakuum erzeugte 10 nm bis 200 nm dicke keramische Schicht aus Al_2O_3 oder aus SiO_x , wobei x eine Zahl zwischen 0.9 und 2 ist, aufweist.

2. Folienverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die PEN-Schicht eine Dicke von 0.1 bis 4 μm , vorzugsweise 0.2 bis 2 μm aufweist.
3. Folienverbund nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die keramische Schicht aus Al_2O_3 oder SiO_x eine Dicke von 40 bis 150 nm aufweist.
4. Verfahren zur Herstellung eines Folienverbundes für Verpackungszwecke nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei einzelne Folien zu dem Folienverbund kaschiert werden, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine mindestens einseitig mit Polyethylen-2,6-naphthalat (PEN) beschichteten Folie aus Polyethylenterephthalat (PET) auf mindestens einer der mit PEN beschichteten Seiten mittels eines Vakuumdünnschichtverfahrens eine keramische Schicht aus Al_2O_3 oder aus SiO_x , wobei x eine Zahl zwischen 0.9 und 2 ist, niedergeschlagen und die mit der keramischen Schicht beschichtete Folie nachfolgend mit den weiteren Folien zum Folienverbund kaschiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Aluminium unter Zufuhr von Sauerstoff oder Siliziummonoxid (SiO), gegebenenfalls unter Zufuhr von Sauerstoff, verdampft wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus SiO_x durch Plasmapolymerisation hergestellt wird.
7. Verwendung eines Folienverbundes nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in der Form von Beuteln und flexiblen Behälterdeckeln als sterilisierbare Verpackung für Nahrungs- und Genussmittel.
8. Verwendung eines Folienverbundes nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Barrierematerial im technischen und medizinischen Bereich.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 81 1205

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 484 275 A (ALUSUISSE LONZA SERVICES AG) 6. Mai 1992 * Seite 2, Zeile 42-46-56 - Seite 3, Zeile 1-7-22; Ansprüche 1,5-7,9 *	1,3,4,7,8	B32B15/08 B32B27/36 B65D65/40
Y	* Seite 4, Zeile 49 - Seite 5, Zeile 2-8-43 *	2,5,6	
A	US 5 830 545 A (FRISK PETER) 3. November 1998 * Spalte 3, Zeile 3-48; Ansprüche 1,5,9,16,18,23,25,29,31; Abbildung 1 * * Ansprüche 36,52 *	1,3-5,7,8	
A	US 5 670 224 A (IZU MASATSUGU ET AL) 23. September 1997	1,3-6	
Y	* Ansprüche 1,2,6,8-11,16-18,21,23 *	5,6	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9325 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 93-201537 XP002106435 & JP 05 128488 A (SONY CORP), 25. Mai 1993 * Zusammenfassung *	2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B32B B65D
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. Juni 1999	Prüfer Derz, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschrittliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 1205

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 17-06-1999.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-06-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0484275	A	06-05-1992	CH	680277 A	31-07-1992
<hr/>					
US 5830545	A	03-11-1998	AU	2992397 A	19-11-1997
			EP	0896555 A	17-02-1999
			WO	9740981 A	06-11-1997
<hr/>					
US 5670224	A	23-09-1997	AU	696432 B	10-09-1998
			AU	5536696 A	07-11-1996
			CA	2218578 A	24-10-1996
			EP	0840551 A	13-05-1998
			WO	9632846 A	24-10-1996
			US	5411591 A	02-05-1995
			AU	5598194 A	08-06-1994
			CA	2146369 A	26-05-1994
			EP	0667921 A	23-08-1995
			JP	8509264 T	01-10-1996
			WO	9411544 A	26-05-1994
<hr/>					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

This Page Blank (uspto)